

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-011312

出 願 人

Applicant(s):

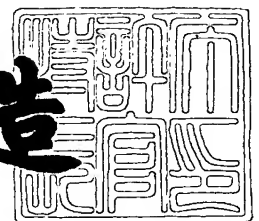
ホーヤ株式会社



2001年12月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3112449

【書類名】 特許願

【整理番号】 HOY0683

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 33/00
H01L 29/78

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 八木 邦明

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 長澤 弘幸

【特許出願人】

 【識別番号】 000113263

 【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100091362

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 阿仁屋 節雄

【選任した代理人】

 【識別番号】 100090136

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 油井 透

【選任した代理人】

 【識別番号】 100105256

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 清野 仁

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 013675

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】

単結晶 SiC 及びその製造方法、SiC 半導体装置並びに SiC 複合材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 C 又は必要に応じて C 及び Si を含む原料物質の存在下で基板を加熱することにより、この基板表面に薄い単結晶 SiC 層を形成する単結晶 SiC 層形成工程と、この単結晶 SiC 層形成工程によって形成された単結晶 SiC 層の上に、気相成長法又は液相成長法により SiC を堆積させる SiC 堆積工程とを有し、

前記単結晶 SiC 層形成工程は、前記基板の表面の近傍に、前記原料物質を供給し、前記基板表面近傍における原料物質の分圧を不純物物質の分圧に対して所定以上にすることによって、不純物物質が基板表面に到達することを抑制し、不純物物質による基板表面のエッチングを防止しながら行うことを特徴とする単結晶 SiC 製造方法。

【請求項 2】 前記単結晶 SiC 層形成工程における加熱工程は、前記原料物質の分圧を不純物物質の分圧の 100 倍以上とした上で、不純物物質による基板表面のエッチングが開始する温度 T_e から、単結晶 SiC 層が形成される温度以上の温度まで基板を昇温する昇温工程を有し、

前記昇温工程は、その昇温速度又は時間のいずれか一方又は双方を、不純物物質によりエッチングされることにより基板表面の単結晶 SiC 層に形成されるエッチピットや丘状突起物等の欠陥要因物の密度及び大きさが、この単結晶 SiC 層の上に気相成長法又は液相成長法によって堆積される SiC に面欠陥を形成させる原因になるまでに拡大しない範囲の値に設定されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載の単結晶 SiC 製造方法。

【請求項 3】 前記単結晶 SiC 層形成工程に用いる C を含む物質として、 C_nH_{2n} ($2 \leq n \leq 3$)、 C_nH_{2n+2} ($1 \leq n \leq 3$)、 C_nH_{2n-2} ($1 \leq n \leq 3$)、 CCl_4 、 CHF_3 、 CF_4 、のうちの少なくとも一種類を用い、必要に応じて Si を含む物質として SiH_2Cl_2 、 SiH_4 、 $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 Si_2H_6 、 Si_2Cl_6 のうちの少なくとも一種類を用いることを特徴とする請求項 1

又は 2 に記載の単結晶 SiC 製造方法。

【請求項 4】 前記単結晶 SiC 層形成工程に用いる C を含む物質として、
 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ 、
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ のうちの少なくとも一種類を用いる
 ことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の単結晶 SiC 製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の単結晶 SiC 製造方法によ
 って製造され、最表面における面欠陥密度が 10^3個 cm^{-2} 以下であることを特
 徴とする単結晶 SiC。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の単結晶 SiC 製造方法によ
 り製造された単結晶 SiC 上に、さらに気相成長法、液相成長法のいずれかの方
 法によって SiC を堆積させたことを特徴とする単結晶 SiC。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の単結晶 SiC 製造方法によ
 り形成された単結晶 SiC にイオン注入法によって所望のドーパントを添加する
 か、又は、前記 SiC 堆積工程中に SiC 中に所望のドーパントを添加すること
 によって得られた所望の濃度のドーパントを有する SiC を有する半導体装置。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の SiC 製造方法で形成され
 た単結晶 SiC にダイヤモンド、GaN を形成することを特徴とする SiC 複合
 材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置の基板材料等として用いられる単結晶 SiC 及びその製
 造方法、SiC 半導体装置並びに SiC 複合材料にかかり、特に、SiC の面欠
 陥密度を低くすることを可能にしたものに関する。

【0002】

【従来の技術】

SiC（炭化珪素）は広い禁制帯幅と優れた化学的安定性と耐環境性を有する
 半導体材料である。そのため、SiC は、Si（シリコン）を中心とした従来の
 半導体では適用が困難であった高電圧、高温、または放射線照射下での使用に期

待が持たれている。SiCを製造するためには、昇華法、液相エピタキシャル成長法、スパッタリング法、CVD（気相化学堆積）法等が用いられている。

【0003】

気相法の1つである昇華法は、るつぼ内で原料のSiCを2000～2500℃の温度で昇華させて原料の昇華ガスを生じさせ、この昇華ガスの上昇気流中に、原料より50～200℃低い温度に保持されたSiC単結晶からなる種結晶を配置することによって、この種結晶上にSiC単結晶を成長させる方法である（例えば、特公平7-88274号公報、特公平7-91153号公報参照）。

【0004】

液相エピタキシャル成長法では、構成元素として炭素を含むるつぼを1650～1800℃の温度にし、このるつぼ内でSiを溶融させ、Si融液内にるつぼの構成元素である炭素とSiとの反応によりSiCを生成し、この融液面にSiC種結晶を接触させてSiCを成長させることで単結晶SiCを作製する（例えば、特開平7-172998号公報参照）。

【0005】

スパッタリング法では、ターゲット材にSiCを用いることより、基板上にSiC膜を成膜する。この際、基板を単結晶Si又は単結晶SiCとし、基板温度を1200℃以上にすることによって、単結晶のSiCを作製する。

【0006】

CVD法では、Siの原料ガスと炭素の原料ガスとをSi基板上に供給し、常圧または減圧雰囲気中で熱的に反応させることによってSi基板表面にSiCを析出させている。さらに高純度で結晶欠陥の少ないSiC膜を得る方法としては、基板表面にSi源と炭素源とを交互に吸着させ、基板の結晶性を引き継ぎつつSiCをエピタキシャル成長させる原子層エピタキシー法（ALE法）が用いられている（例えば、特開平2-262324号公報参照）。

【0007】

しかし、このCVD法では、基板の加熱過程において、反応室内に存在するH₂O、O₂などの不純物ガスにより、SiCが形成する前に、あるいはSiC形成と同時に、基板表面の部分的あるいは全面がエッチングされる場合がある。

【0008】

これは、反応室内の不純物である H_2O 、 O_2 の分圧が低い場合には、基板表面ではストイキオメトリな組成の酸化物が形成されず、亜酸化物が形成すること起因する。例えば、 SiO のような亜酸化物は、蒸気圧が低く、揮発性を有しているために形成するや否や基板表面より脱離する、すなわち、基板表面がエッチングされる。また炉内に塩素系の不純物が存在することで、酸素と同様、基板表面から塩化物が揮発し、エッチング現象が起きる。

【0009】

エッチングによって基板表面には、エッチピットと呼ばれる穴状の欠陥要因物が形成される。あるいは基板表面には、エッチングされた基板成分と原料ガスが反応して丘状突起物と呼ばれる欠陥要因物が形成される。そして、このような欠陥の形成した基板表面には、部分的あるいは全面に基板の面方位を踏襲した単結晶の SiC 層が形成されず、多結晶 SiC 層が形成される。この多結晶 SiC 層上に気相反応により成長させた SiC は、面欠陥が高密度で存在するために半導体として使用することが困難である。ちなみに、上記した面欠陥とは、積層欠陥、反位相領域境界面、および双晶面である。

【0010】

CVD法では、このような基板表面のエッチング抑制するために、 SiC を形成する前に、あらかじめ薄い単結晶 SiC 層を形成する。特に、基板として、 Si を用いる場合には、 Si 基板の表面を炭化水素雰囲気中で熱処理し、10nm程度の極薄の SiC 層を形成させる方法が採用されている。この方法は、表面炭化法と呼ばれている。

【0011】

ただし、従来の表面炭化法では、基板表面のエッチング抑制効果が反応室内における H_2O 、 O_2 、塩化物などの不純物ガスの分圧に依存して変動するため、半導体として使用可能な欠陥密度の低い単結晶 SiC を安定して工業的に製造することができなかった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

上記問題を解決するために、特公平 8 - 1 5 1 4 3 では、不純物濃度の著しく低い高真空度雰囲気中で炭化水素と Si 基板を反応させて、SiC 層を形成している。しかし、この高真空中における SiC 層形成法は、高真空にするために長時間を要し、工業レベルの製造方法としては、必ずしも適切ではない。

【 0 0 1 3 】

また、特開平 1 - 1 6 2 3 2 6 では、基板温度を 8 0 0 °C ~ 1 0 0 0 °C で C₂H₂ と Si を反応させ、SiC 層を形成している。このように、基板温度を低くすることで、エッチピットの形成、不純物の取り込みは低減する。しかし、基板温度を低くした場合には、成長速度を高めると、成長膜が双晶、多結晶となって単結晶を成長させられず、単結晶を成長させるには、成長速度を低くしなければならない。このため、半導体デバイスに使用されうる厚い SiC 単結晶の製造には、長時間の製造時間が必要となるため、この方法も、現実的でない。

本発明は、上述の背景の下でなされたものであり、SiC の表面欠陥密度や不純物濃度が低く、かつ、生産性よく製造できる SiC 及びその製造方法、SiC 半導体装置並びに SiC 複合材料を提供することを目的とする。

【 0 0 1 4 】

【課題を解決するための手段】

上述の課題を解決するための手段として、第 1 の手段は、

C 又は必要に応じて C 及び Si を含む原料物質の存在下で基板を加熱することにより、この基板表面に薄い単結晶 SiC 層を形成する単結晶 SiC 層形成工程と、この単結晶 SiC 層形成工程によって形成された単結晶 SiC 層の上に、気相成長法又は液相成長法により SiC を堆積させる SiC 堆積工程とを有し、

前記単結晶 SiC 層形成工程は、前記基板の表面の近傍に、前記原料物質を供給し、前記基板表面近傍における原料物質の分圧を不純物物質の分圧に対して所定以上にすることによって、不純物物質が基板表面に到達することを抑制し、不純物物質による基板表面のエッチングを防止しながら行うことを特徴とする単結晶 SiC 製造方法である。

第 2 の手段は、

前記単結晶 SiC 層形成工程における加熱工程は、前記原料物質の分圧を不純

物物質の分圧の100倍以上とした上で、不純物物質による基板表面のエッチングが開始する温度 T_e から、単結晶SiC層が形成される温度以上の温度まで基板を昇温する昇温工程を有し、

前記昇温工程は、その昇温速度又は時間のいずれか一方又は双方を、不純物物質によりエッチングされることにより基板表面の単結晶SiC層に形成されるエッチピットや丘状突起物等の欠陥要因物の密度及び大きさが、この単結晶SiC層の上に気相成長法又は液相成長法によって堆積されるSiCに面欠陥を形成させる原因になるまでに拡大しない範囲の値に設定されたものであることを特徴とする第1の手段にかかる単結晶SiC製造方法である。

第3の手段は、

前記単結晶SiC層形成工程に用いるCを含む物質として、 C_nH_{2n} ($2 \leq n \leq 3$)、 C_nH_{2n+2} ($1 \leq n \leq 3$)、 C_nH_{2n-2} ($1 \leq n \leq 3$)、 CCl_4 、 CHF_3 、 CF_4 、のうちの少なくとも一種類を用い、必要に応じてSiを含む物質として SiH_2Cl_2 、 SiH_4 、 $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 Si_2H_6 、 Si_2Cl_6 のうちの少なくとも一種類を用いることを特徴とする第1又は第2の手段にかかる単結晶SiC製造方法である。

第4の手段は、

前記単結晶SiC層形成工程に用いるCを含む物質として、 $Si(CH_3)_4$ 、 $SiH_2(CH_3)_2$ 、 $SiH(CH_3)_3$ 、 $Si_2(CH_3)_6$ 、 $(CH_3)_3SiCl$ 、 $(CH_3)_2SiCl_2$ のうちの少なくとも一種類を用いることを特徴とする第1～第3のいずれかの手段にかかる単結晶SiC製造方法である。

第5の手段は、

第1～第4のいずれかの手段にかかる単結晶SiC製造方法によって製造され、最表面におけるエッチピットや丘状突起物等の欠陥要因物の密度が 10^2 個 cm^{-2} 以下であることを特徴とする単結晶SiCである。

第6の手段は、

第1～第4のいずれかの手段にかかる単結晶SiC製造方法によって製造され、最表面における面欠陥密度が 10^3 個 cm^{-2} 以下であることを特徴とする単結晶SiCである。

第 7 の手段は、

第 1 ～第 4 のいずれかの手段にかかる単結晶 S i C 製造方法により製造された単結晶 S i C 上に、さらに気相成長法、液相成長法のいずれかの方法によって S i C を堆積させたことを特徴とする単結晶 S i C である。

第 8 の手段は、

第 1 ～第 4 のいずれかの手段にかかる単結晶 S i C 製造方法により形成された単結晶 S i C にイオン注入法によって所望のドーパントを添加するか、又は、前記 S i C 堆積工程中に S i C 中に所望のドーパントを添加することによって得られた所望の濃度のドーパントを有する S i C を有する半導体装置である。

第 9 の手段は、

第 1 ～第 4 のいずれかの手段にかかる S i C 製造方法で形成された単結晶 S i C にダイヤモンド、G a N を形成することを特徴とする S i C 複合材料である。

【 0 0 1 5 】

図 1 は第 1 の手段にかかる S i C 製造方法の説明図である。第 1 の手段にかかる S i C 製造方法は、図 1 に示されるように、C 又は必要に応じて C 及び S i を含む原料物質 M の存在下で基板 1 0 1 を加熱することにより、この基板表面に薄い単結晶 S i C 層 1 0 1 a を形成する単結晶 S i C 層形成工程と、この単結晶 S i C 層形成工程によって形成された単結晶 S i C 層 1 0 1 a の上に、気相成長法又は液相成長法により S i C の厚い層 1 0 1 b を堆積させる S i C 堆積工程とを有する。そして、前記単結晶 S i C 層 1 0 1 a の形成工程を、基板 1 0 1 の表面の近傍に、原料物質 M を供給し、基板表面近傍における原料物質の分圧を不純物物質の分圧に対して所定以上にすることによって、不純物物質が基板表面に到達することを抑制し、不純物物質による基板表面のエッチングを防止しながら行うようにしていることから、不純物物質による基板のエッチングで形成されるエッチピットや丘状突起物等の欠陥要因物の密度ならびに大きさを低減でき、基板表面に、欠陥密度の低い、高品質の単結晶 S i C 層を形成することが可能となる。その結果、この単結晶 S i C 層上に堆積される S i C を高品質のものとすることが可能である。

【 0 0 1 6 】

具体的には、前記単結晶 SiC 層形成工程における加熱工程において、原料物質の分圧を不純物物質の分圧の 100 倍以上とし、上記加熱工程として、基板を不純物物質による基板表面のエッチングが開始する温度 T_e から、単結晶 SiC 層が形成される温度以上の温度まで昇温する昇温工程を設け、この昇温工程における昇温速度又は時間のいずれか一方又は双方を、不純物物質によりエッチングされることにより基板表面の単結晶 SiC 層に形成されるエッチピットや丘状突起物等の欠陥要因物の密度及び大きさが、この単結晶 SiC 層の上に気相成長法又は液相成長法によって堆積される SiC に面欠陥を形成させる原因になるまでに拡大しない範囲の値に設定する。これは、不純物物質による基板のエッチングで形成されるエッチピットや丘状突起物等の欠陥要因物は T_e 以上の領域で起こり、この T_e 以上の温度で不純物物質に晒される時間とともに拡大する。そのため、不純物物質に晒される時間を所定以下にすることによって、エッチングによるエッチピットや丘状突起物等の欠陥要因物の密度ならびに大きさを所定以下にできるからである。

【0017】

なお、基板としては、例えば、Si、SiC、炭化チタン、サファイア、ダイヤモンドなどを用いることができる。単結晶 SiC 層が形成される温度は、基板として、Si 基板を用いた場合には、1000～1100℃程度であり、基板を C や Si を含む物質の存在下でこの温度にすることにより、膜厚 10 nm 程度の高品質の単結晶 SiC 層を比較的容易に形成できる（例えば、C. J. Moga b ら、Journal of Applied Physics Vol. 45 (1974) P1075～を参照）。また、Si 以外の基板を用いた場合には、800℃～1100℃程度の温度で Si 源と炭素源の原料ガスを反応させて 10 nm 程度の高品質の単結晶 SiC 層が形成される。したがって、基板温度を望ましくは 1100℃以上に上昇させることで、高品質の単結晶 SiC 層を形成できる。

【0018】

基板のエッチング開始温度 T_e は、次のようにして測定される値である。図 2 は T_e 測定の様子を示す図である。図 2 に示されるように、容器 100 内に収納

された基板101を加熱装置102によって加熱する。このとき、容器100内にはCやSiを含む原料物質は供給せずに基板温度を上昇させていく。したがって、容器100内に存在するのは不純物物質である。そのとき、不純物物質によって基板101の表面がエッチングされると、それによって基板表面から基板を構成する分子又は原子103が脱離してくる。その脱離してくる分子又は原子を四重極質量分析装置104でモニターする。四重極質量分析装置104にて基板の組成に由来する分子又は原子が検出され始める温度を T_e とする。例えば、基板がSi基板であればSiに由来する分子又は原子が検出されはじめる温度であり、サファイアであればAlに由来する分子又は原子が検出され始める温度である。

【0019】

図3は C_2H_2 雰囲気下でSi基板を昇温速度を変えて1100℃まで昇温した際の昇温速度とSiC層表面に形成されたエッチピット及び丘状突起物の密度との関係を示す図である。なお、このときの不純物物質の分圧は、 $6 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ である。また、エッチピット、丘状突起物の数（密度）は、SEMで観察し、対角線の長さで20nm以上の大きさのものをカウントして求めた。図3に示されるように、昇温速度を150℃/分以上とすれば、SiC層表面に形成されるエッチピット及び丘状突起物の密度が著しく減少し、高品質の単結晶SiC層が形成されることを示している。

【0020】

図4は C_2H_2 雰囲気下でSi基板を昇温速度を変えて1100℃まで昇温した際の昇温速度とSiC層表面に形成されたエッチピットサイズとの関係を示す図である。図4に示されるように、昇温速度を150℃/分以上とすれば、SiC層表面に形成されるエッチピットサイズが著しく小さくなり、高品質のSiC層が形成されることを示唆している。これらのことから、昇温速度を150℃/分以上とすることが望ましいことがわかる。

【0021】

原料物質の供給量は、以下の通りに定める。分子の運動論より、原料分子の衝突速度、すなわち単位時間あたりに他の分子に衝突する量は、反応室内の分子密

度の2乗に比例する。そこで、原料物質分圧を高め、不純物との衝突速度を高めることで、不純物が基板に到達する頻度をさらに低減することが可能となり、本発明の効果は、より顕著となる。実際に本発明では、原料物質分圧を不純物分圧の100倍以上とすることで、衝突速度を $1/10000$ とさせる。これによって、不純物が基板に到達する頻度は、著しく減少する。

【0022】

上記方法、すなわち、 $150^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上の速度で基板を加熱すること、および原料物質分圧を不純物物質分圧の100倍以上とすることにより、本発明では、エッチピット密度と丘状突起物密度が著しく低い、高品質SiC層を形成することが可能となる。実質的に本発明で製造されたSiC層表面のエッチピットや丘状突起物等の欠陥要因物の密度は、 $10^2/\text{cm}^2$ 以下である。

【0023】

使用する原料ガスは、炭素源として C_nH_{2n} ($2 \leq n \leq 3$)、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($1 \leq n \leq 3$)、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ($1 \leq n \leq 3$)、 CCl_4 、 CHF_3 、 CF_4 、のうち少なくとも一種類とし、Si源として SiH_2Cl_2 、 SiH_4 、 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 Si_2H_6 、 Si_2Cl_6 のうち少なくとも一種類とする。あるいは、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ のうちの少なくとも一種類だけを使用することも可能である。とくに、基板に単結晶Siを用いた場合には、炭素の原料ガスを供給するだけでSiC層を形成することができる。

【0024】

本発明では、欠陥要因物の密度の低い単結晶SiC層上に、気相成長法、液相成長法のいずれかの方法によってSiCを形成する。このSiCは、欠陥要因物の密度が低い単結晶SiC層の表面構造、結晶性を引き継いで形成させるために高い品質の結晶となる。

【0025】

SiC形成のための気相成長法は、Si源および炭素源となる少なくとも2種類のガス、またはSiと炭素の両者を含む少なくとも1種類の原料ガスを、気相中もしくは基板表面で、熱あるいはプラズマにより分解、反応させ、基板表面に

SiCを形成させる方法である。なお、上記原料ガスとしては、上述したSiC層形成に用いるガスと同じものを使用することができる。

【0026】

SiC形成のための液相成長法は、1500℃に加熱した炭素るつぽ内にSiを溶融させ、この液表面に本発明からなる単結晶SiC層（種結晶）表面を接触させ、種結晶上に溶融Siと溶融Si中の浮遊炭素によるSiCを成長させる方法である。さらに、上記単結晶SiC層上に、気相成長法、液相成長法のいずれかの方法によってSiC塊（インゴット、構造体）を形成する。このSiC塊は、欠陥要因物密度が低い単結晶SiC層の表面構造、結晶性を引き継いで形成させるために高い品質の塊となる。従来のSiC塊は、口径が高々3インチ程度であったが、上記製造方法（気相成長法、液相成長法）により口径4インチ～6インチ以上のSiC塊を形成することが可能である。

【0027】

さらに本発明には、上記方法で製造したSiC塊を基板とした半導体装置も含む。半導体装置は、例えば、ショットキーダイオードに代表されるパワーデバイスや青色発光ダイオードに代表される発光素子である。この本発明による半導体装置には、SiC上にGaNやダイヤモンドを形成することから成る複合材料も含まれる。

【0028】

また、基板の加熱は、基板のみを加熱するコールドウオール方式でも、炉内全体を加熱するホットウオール方式でもよい。コールドウオール方式の場合には、炉内がまだ暖まらないうちに基板のみを急激に昇温させることで、炉壁に付着している不純物が揮発して炉内に浮遊してくる前に基板上に単結晶SiC層を形成してしまいうことができる。

【0029】

単結晶SiC層形成のための原料物質は、単結晶SiC層形成工程の最初から供給しておくことが好ましい。単結晶SiC層形成工程の最初（通常は室温）から所定の分圧以上となる流量で原料ガスを供給しておくことにより、基板表面を原料ガスで覆ってしまい、加熱中に不純物が基板に近づくのを一層防止すること

ができる。

【0030】

また、 T_e から基板表面に炭化珪素が形成される温度まで、所定の昇温速度以上で基板を加熱すればよいが、単結晶SiC層形成工程の最初（通常は室温）から T_e までの間も昇温速度を早くした方がよい。すなわち、前記所定の昇温速度以上でSiC層形成工程の最初から炭化珪素が形成される温度まで昇温するのが好ましい。

【0031】

【発明の実施の形態】

（実施例1）

この実施例は、コールドウォールタイプのCVD装置を用い、 C_2H_2 と H_2 の混合雰囲気（{001}面を有する単結晶Si基板を加熱して、この基板上にSiC層を形成する例である。以下、説明する。

【0032】

まず、Si基板のエッチング開始温度 T_e を測定する。 T_e の測定は、上述の図2に示されるように、四重極質量分析装置を用いて行う。Si基板のエッチング開始温度 T_e を測定した結果、 T_e は800℃であった。

【0033】

次に、本発明にて使用するコールドウォールタイプのCVD装置反応室内の不純物物質分圧を測定する。なお、この測定も上述の四重極質量分析装置を用いて行う。測定の結果、不純物物質分圧は、800℃から1100℃の温度域において $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5}$ Torrであった。そこで、本発明の効果を得るために、基板加熱時の原料ガス供給量および C_2H_2 分圧は、 C_2H_2 供給量20 sccm、 H_2 供給量100 sccm、 C_2H_2 分圧 6×10^{-3} Torrとする。

【0034】

次に、{001}面を有する単結晶Si基板をコールドウォールタイプのCVD装置内にセットし、この基板をカーボンヒーター上に設置したサセプターを介して加熱する。加熱は、室温より一定速度150℃/分でおこなった。基板加熱は、基板表面温度が1350℃になるまで行った。原料ガスである C_2H_2 、およ

びキャリアガスである H_2 は、室温より基板表面に供給した。供給量、ガス分圧は、上記したとおり C_2H_2 供給量 20 sccm 、 H_2 供給量 100 sccm 、 C_2H_2 分圧 $6 \times 10^{-3}\text{ Torr}$ とした。

【0035】

基板表面が 1350°C に到達した後は、基板を5分間、前述した C_2H_2 と H_2 雰囲気を保持し、単結晶 SiC 層を 10 nm 程度の厚さに形成した。単結晶 SiC 層上に SiC を成長させる工程に先立って、本発明の効果を検証するために、単結晶 SiC 層表面を観察した。図5は Si 基板表面に形成した単結晶 SiC 層表面のSEM像を示す図である。図5から明らかなように、単結晶 SiC 層と Si 基板の界面にはエッチピットが確認されない。単結晶 SiC 層表面の粗さをAFMを用いて測定したところ中心線平均粗さ(Ra)は、 0.1 nm であった。この平坦な単結晶 SiC 層表面のエッチピットおよび丘状突起物の密度は、 $80\text{ 個}/\text{cm}^2$ であった。

【0036】

SiC の成長は、上記方法で単結晶 SiC 層を形成させた後に、温度 1350°C で H_2 と SiH_2Cl_2 を連続して供給しながら、 C_2H_2 を間欠的に1秒間隔で供給することにより実施した。この場合、 H_2 供給量は 100 sccm 、 SiH_2Cl_2 供給量は 50 sccm 、 C_2H_2 供給量は 15 sccm である。成長時の圧力は、反応室-ポンプ間に設置した圧力調整バルブにて調整し、 C_2H_2 と H_2 雰囲気のもとで 0.1 Torr とした。

【0037】

以上の成長条件で8時間成長をおこない、 $100\text{ }\mu\text{m}$ の $3C-SiC$ を Si 基板に形成した単結晶 SiC 層上に成長させた。ノマルスキー型顕微鏡を用いて、 SiC 表面の面欠陥を観察した結果、本実施例で形成した SiC 表面で観察される面欠陥密度は、 $9 \times 10^2\text{ 個}/\text{cm}^2$ であった。この SiC 中の室温における電子移動度は、ホール効果を用いて測定したところ $400\text{ cm}^2/\text{V}/\text{s}$ あった。さらに、 SiC の結晶性を判断するために、X線ロッキングカーブ測定を実施した。測定は、立方晶 $SiC(200)$ ピークに対しておこなった。この方法で成長させた SiC の立方晶 $SiC(200)$ ピークに対するロッキングカーブの半

値幅は、0.05度であった。

【0038】

(実施例2)

この実施例は、基板の加熱昇温速度を、50℃/分、100℃/分、150℃/分、200℃/分、250℃/分の各速度に設定して、それぞれの場合について単結晶SiC層を形成したほかは、実施例1と同様にしてSiCの成長を行った。

【0039】

図6は基板加熱速度に対するX線回折測定より得られた3C-SiC(200)ピークのロッキングカーブ半値幅の変化を示す図である。この図から明らかなようにロッキングカーブ半値幅は、加熱速度が150℃/分以上になると急激に減少した。

【0040】

上述したX線ロッキングカーブ測定の結果は、基板加熱速度が150℃/分以上となると、基板表面のエッチングが極めて抑制され、高品質SiC層が形成できたことより、SiC層上に成長させたSiCの欠陥も低減したことを示している。

【0041】

(比較例1)

この比較例は、基板の加熱昇温速度を、10℃/分に設定したほかは、実施例1の方法と同様にして、単結晶SiC層の形成及びSiCの成長を行った。

【0042】

図7は比較例1の方法によってSi基板表面に形成した単結晶SiC層の表面近傍のSEM像である。単結晶SiC層表面には、高密度で不定形な丘状突起物が形成されていることがわかる。単結晶SiC層表面での丘状突起物密度は、 10^3 cm^{-2} であった。

【0043】

ノマルスキー型顕微鏡を用いて、SiC表面の面欠陥を観察した結果、従来法で形成したSiC表面で観察される面欠陥密度は、 $5 \times 10^3 \text{ 個/cm}^2$ であった

。SiC中の室温における電子移動度は、ホール効果を用いて測定したところ、 $10\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。また、SiCの結晶性は、X線ロックングカーブ測定より評価した。測定は、 $3\text{C-SiC}(200)$ ピークに対しておこなった。この方法で成長させた $3\text{C-SiC}(200)$ ピークに対するロックングカーブの半値幅は 1.0 度であった。

【0044】

(比較例2)

この比較例は、基板の加熱昇温速度を、 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ に設定したほかは、実施例1の方法と同様にして、単結晶SiC層の形成及びSiCの成長を行った。

【0045】

図8は比較例2によってSi基板表面に形成した単結晶SiC層の表面近傍のSEM像である。図8から明らかなように、単結晶SiC層とSi基板の界面にはエッチピットが存在する。また、SiC層の表面は、非常に荒れていた。SiC層の膜厚は、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0046】

SiCの結晶性を判断するために、X線ロックングカーブ測定を実施した。測定は、 $3\text{C-SiC}(200)$ ピークに対しておこなった。しかし、この方法で成長させたSiCからは、 $3\text{C-SiC}(200)$ ピークに対するピークが検出できなかった。すなわち、比較例2の方法で成長させたSiCは多結晶であった。

【0047】

(実施例3)

本発明により製造したSiCを用いて、ショットキーダイオードを作製した。作製方法は、次に示した通りである。はじめに、Si基板に形成した単結晶SiC層上に、 N_2 を添加しながらSiCの成長を実施した。SiCの成長は、 H_2 と SiH_2Cl_2 と N_2 を連続して供給しながら、 C_2H_2 を交互に供給することにより実施した。この場合、 H_2 供給量は 100 sccm 、 SiH_2Cl_2 供給量は 50 sccm 、 N_2 供給量は 100 sccm 、 C_2H_2 供給量は 15 sccm である。成長時の圧力は、 C_2H_2 と H_2 雰囲気のもとで 0.1 Torr とした。以上の

成長条件で8時間成長をおこない、 $100\mu\text{m}$ の3C-SiCを成長させた。このSiC中のN原子濃度は、 10^{20}cm^{-3} であった。

【0048】

つぎに、上記SiC上に不純物を添加しないSiCをホモエピタキシャル成長させた。SiCの成長は、 1350°C で、 H_2 と SiH_2Cl_2 を連続して供給しながら、 C_2H_2 を間欠的に1秒間隔で供給することにより実施した。この場合、 H_2 供給量は 100sccm 、 SiH_2Cl_2 供給量は 50sccm 、 C_2H_2 供給量は 15sccm である。成長時の圧力は、 C_2H_2 と H_2 雰囲気のもとで 0.1Torr とした。以上の成長条件で1時間成長をおこない、 $12.5\mu\text{m}$ の3C-SiCホモエピタキシャル層を成長させた。このSiC中のキャリア密度は、 $8\times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ であった。

【0049】

さらに、Si基板上に形成させたホモエピタキシャル層付きSiCを硝酸とフッ酸の混合溶液に浸漬させ、Si基板を溶解・除去させた。なお、SiC表面には、研磨を施していない。そして、上記ホモエピタキシャル層付きSiCの両表面に、電極を形成した。ホモエピタキシャル層上には、Pt電極を形成した。SiC表面には、Ni電極を形成した。電極面積は、それぞれ $50\mu\text{m}\phi$ である。

【0050】

図9は実施例3にかかるショットキーダイオード接合の電気的特性を示す図である。なお、図中の点線は、加熱速度を $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ でSiC層を形成させたのちに成長させたSiCを用いたショットキーダイオードに関する電気的特性である。この図から明らかなように、本発明では、基板の加熱速度を $150^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とすることで逆方向のリーク電流が著しく低下したショットキーダイオードが得られる。このようなリーク電流の低減は、高い加熱速度がSiC層、しいてはSiC内の欠陥密度の低減化、およびSiC表面の平坦化をもたらすことを示している。

【0051】

(実施例4)

この実施例は、実施例1あるいは実施例2で得られたSiC上に、ダイヤモンド

ド、GaNを形成して複合材料を得た例である。ダイヤモンドは、次の工程によりSiC上に形成できる。上記実施例で形成したSiCを真空反応室で500℃に加熱した後に、反応室内に原料ガスを供給した。ダイヤモンドの原料ガスには、プロパンガスを用いた。500℃までSiCが加熱された後に、SiCとSiCに対向した平面電極間に13.56MHzの高周波(200W)を印加し、プラズマを形成させた。このプラズマにより分解した炭素がSiC上に堆積し、適正な結晶位置に収まることにより、SiC上にダイヤモンド形成が実現された。形成したダイヤモンドは、被成長基板であるSiCと同様の立方晶であり、その表面は(001)面であった。

【0052】

またGaNは、次の工程によりSiC上に形成できる。上記実施例により形成したSiCを、真空反応室で1000℃に加熱した後、反応室内に原料ガスを供給し、GaNを形成した。Gaの原料には、Ga(CH₃)₃を使用した。なお、Ga(CH₃)₃はバブリングして供給した。Ga(CH₃)₃の供給量は、 2.5×10^{-6} モル/分とした。また窒素の原料には、NH₃を使用した。NH₃の流量は、5リットル/分とした。さらにキャリアガスとして、H₂ガスを使用した。H₂の流量は、5リットル/分とした。形成したGaNは、被成長基板であるSiCと同様の立方晶であり、その表面は(001)面であった。

【0053】

上記SiC上にダイヤモンドが形成された複合材料にAuおよびNi電極を形成して、ショットキーバリアダイオードを作製した。また、上記SiC上にGaNが形成された複合材料を用いて、青色発光ダイオードを作製した。上記方法により作製したショットキーダイオード、青色発光ダイオードは、ともに半導体装置として良好な特性を示した。このような良好な半導体特性が出現したことは、高品質のSiCを基板として使用したことにより、SiCと同様な高品質、すなわち欠陥密度の低いダイヤモンドあるいはGaNが形成したことを示している。

【0054】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明は、C又は必要に応じてC及びSiを含む原料物

質の存在下で基板を加熱することにより、この基板表面に薄い単結晶 SiC 層を形成する単結晶 SiC 層形成工程と、この単結晶 SiC 層形成工程によって形成された単結晶 SiC 層の上に、気相成長法又は液相成長法により SiC を堆積させる SiC 堆積工程とを有する SiC 製造方法において、前記単結晶 SiC 層形成工程は、前記基板の表面の近傍に、前記原料物質を供給し、前記基板表面近傍における原料物質の分圧を不純物物質の分圧に対して所定以上にすることによって、不純物物質が基板表面に到達することを抑制し、不純物物質による基板表面のエッチングを防止しながら行うことを特徴とする。これによって、SiC の面欠陥密度が低く、かつ、生産性よく製造できる単結晶 SiC 及びその製造方法、SiC 半導体装置並びに SiC 複合材料を得ているものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

第 1 の手段にかかる SiC 製造方法の説明図である。

【図 2】

Te 測定の様子を示す図である。

【図 3】

C_2H_2 雰囲気下で Si 基板を昇温速度を変えて 1100℃ まで昇温した際の昇温速度と SiC 層表面に形成されたエッチピット及び丘状突起物の密度との関係を示す図である。

【図 4】

C_2H_2 雰囲気下で Si 基板を昇温速度を変えて 1100℃ まで昇温した際の昇温速度と SiC 層表面に形成されたエッチピットサイズとの関係を示す図である。

【図 5】

Si 基板表面に形成した単結晶 SiC 層表面の SEM 像を示す図である。

【図 6】

基板加熱速度に対する X 線回折測定より得られた 3C-SiC (200) ピークのロッキングカーブ半値幅の変化を示す図である。

【図 7】

比較例 1 の方法によって S i 基板表面に形成した単結晶 S i C 層の表面近傍の S E M 像である。

【図 8】

比較例 2 によって S i 基板表面に形成した単結晶 S i C 層の表面近傍の S E M 像である。

【図 9】

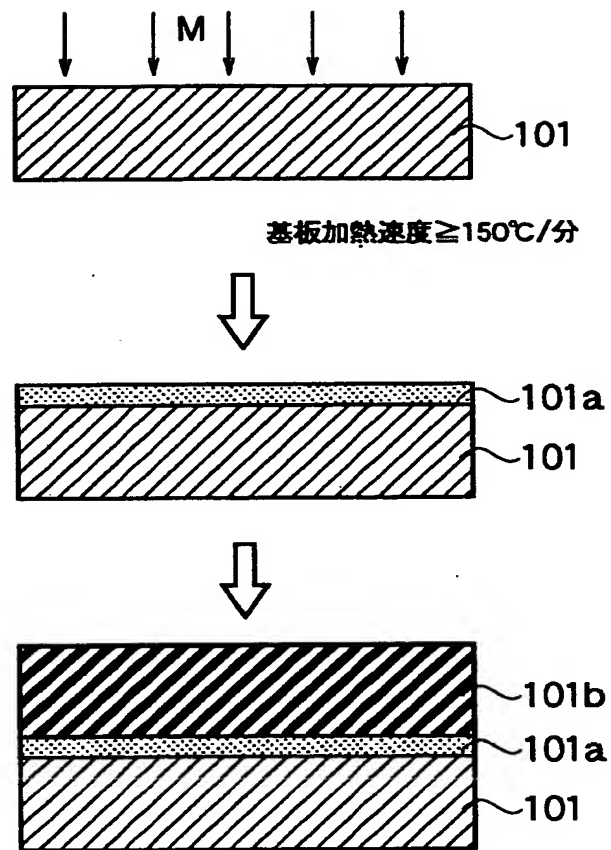
実施例 3 にかかるショットキーダイオード接合の電気的特性を示す図である。

【符号の説明】

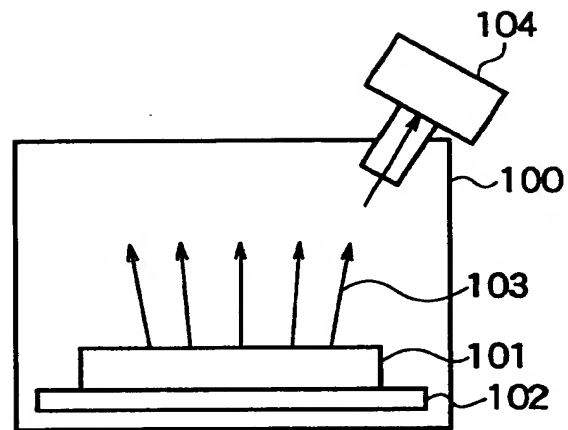
1 0 0 … 容器、1 0 1 … 基板、1 0 1 a … 単結晶 S i C 層、1 0 1 b … S i C
、1 0 2 … 加熱手段、1 0 3 … 脱離分子又は原子、1 0 4 … 四重極質量分析装置

【書類名】 図面

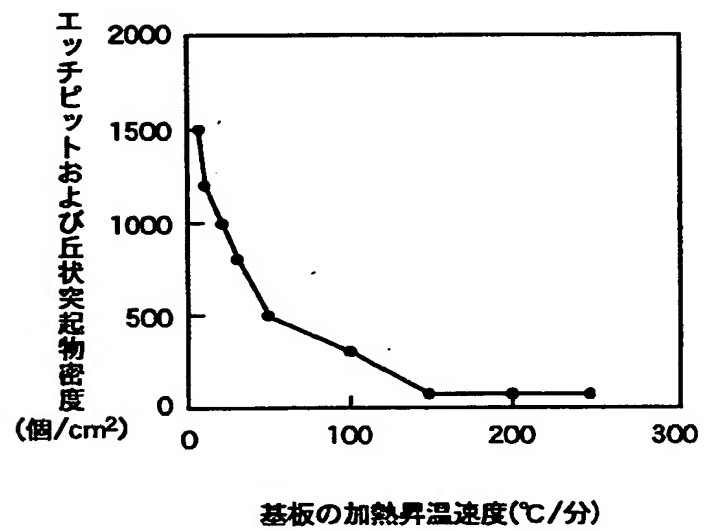
【図 1】



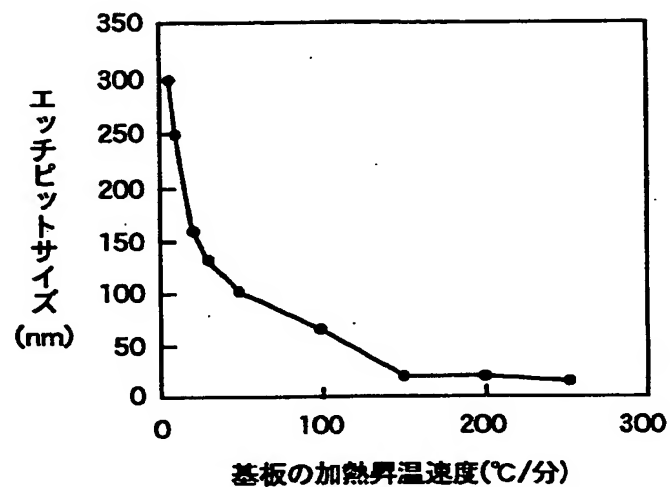
【図 2】



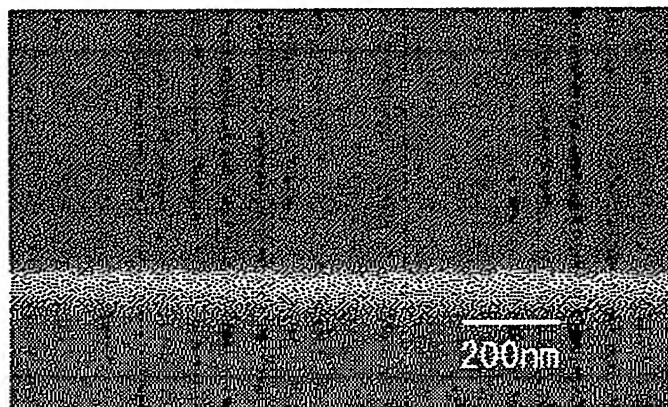
【図 3】



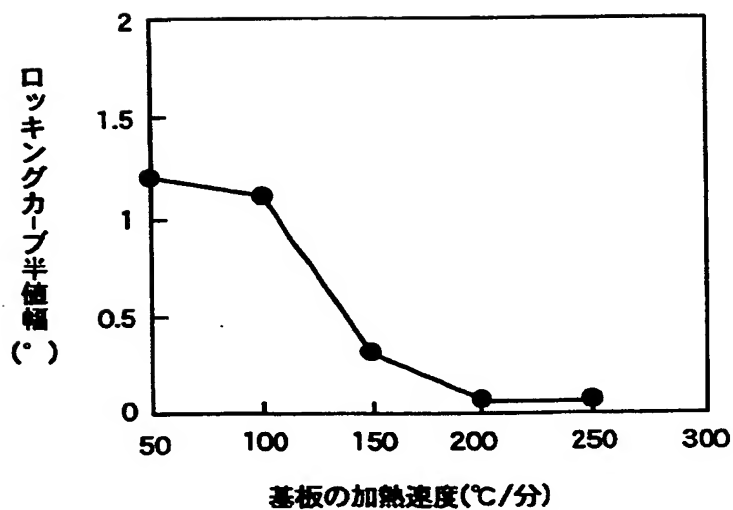
【図4】



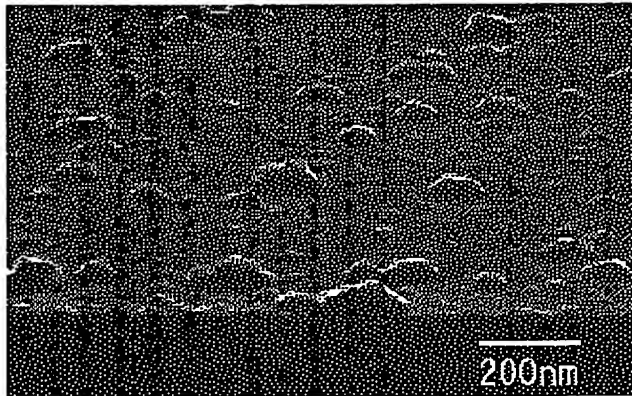
【図5】



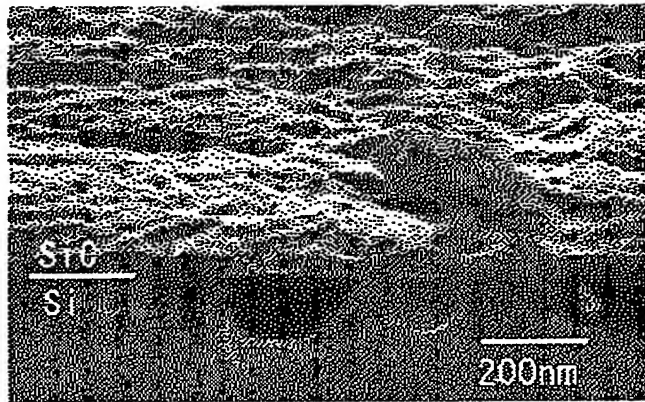
【図6】



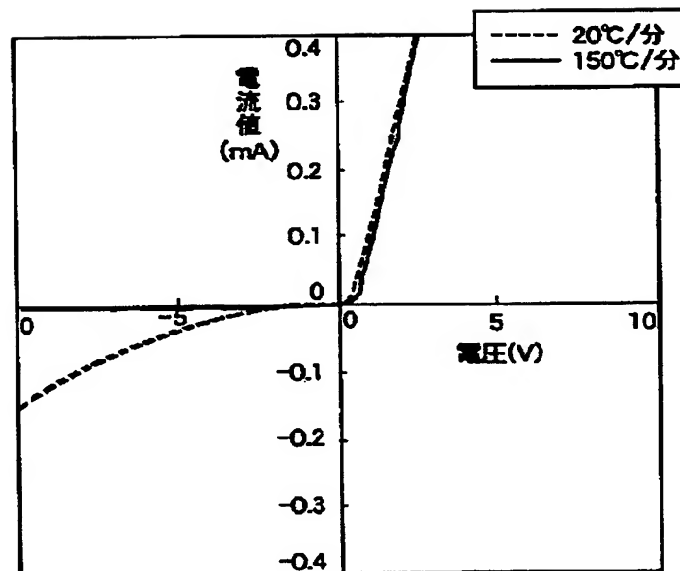
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 SiCの面欠陥密度が低く、かつ、生産性よく製造できる単結晶SiC及びその製造方法、SiC半導体装置並びにSiC複合材料を得る。

【解決手段】 C又は必要に応じてC及びSiを含む原料物質Mの存在下で基板101を加熱することにより、この基板表面に薄い単結晶SiC層101aを形成する単結晶SiC層形成工程と、この単結晶SiC層形成工程によって形成された単結晶SiC層101aの上に、気相成長法又は液相成長法によりSiC101bを堆積させるSiC堆積工程とを有する単結晶SiC製造方法において、前記単結晶SiC層形成工程は、前記基板の表面の近傍に、前記原料物質を供給し、前記基板表面近傍における原料物質の分圧を不純物物質の分圧に対して所定以上にすることによって、不純物物質が基板表面に到達することを抑制し、不純物物質による基板表面のエッチングを防止しながら行うことを特徴とする。

【選択図】 図1

特2001-011312

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-011312
受付番号	50100070985
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成13年 1月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 1月19日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000113263]

1. 変更年月日 1990年 8月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区中落合2丁目7番5号

氏 名 ホーヤ株式会社